

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-051517

(43)Date of publication of application : 02.03.1993

(51)Int.Cl. C08L 63/00
C08L 67/03

(21)Application number : 03-212054 (71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

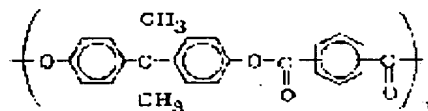
(22)Date of filing : 23.08.1991 (72)Inventor : TAKAHASHI ATSUSHI
YAMAMOTO KAZUNORI
NANAUMI KEN

(54) THERMOSETTING RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title compsn. excellent in heat resistance, toughness and solvent resistance by using an epoxy resin and a specific arom. polyester as the indispensable components.

CONSTITUTION: The title compsn. comprises as the indispensable components an epoxy resin (e.g., ESCN-195-6 manufactured by Sumitomo Chemical Co., Ltd.) and an arom. polyester having a chemical structure having recurring units of the formula.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-51517

(43) 公開日 平成5年(1993)3月2日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	N J X	8416-4 J		
67/03	L P C	8933-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-212054

(22) 出願日 平成3年(1991)8月23日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 高橋 敦之

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館研究所内

(72) 発明者 山本 和徳

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館研究所内

(72) 発明者 七海 憲

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館研究所内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

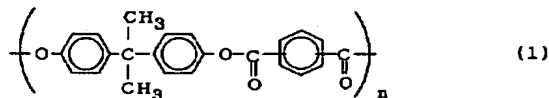
(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 強靱性、耐熱性および耐溶剤性に優れた熱硬化性樹脂を提供すること。

【構成】 エポキシ樹脂と、一般式(1)

【化1】



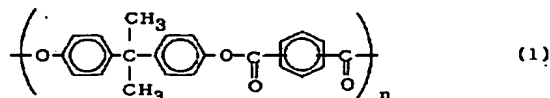
で示される分子構造を有する芳香族ポリエステルを必須成分とする。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂と、繰返し単位が、一般式(1)で示される

【化1】



分子構造を有する芳香族ポリエステルを必須成分とすることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電気部品、航空機、自動車等の分野で使用されるFRP、成形品、フィルム、接着剤等に利用できる新規な熱硬化性樹脂組成物に関する。より詳しくは、エポキシ樹脂と芳香族ポリエステルを必須成分とする耐熱性、強靱性および耐溶剤性に優れた熱硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 電気部品や航空機等に使用される先端複合材料やフィルム用の樹脂では、高い耐熱性や優れた機械的性質が要求される。これらの要求にかなう樹脂として、エポキシ樹脂が多用されているが、高い耐熱性を有するエポキシ樹脂は一般に脆いという欠点を有している。従来、エポキシ樹脂の脆さを改良するためには液状ゴムを添加したり長鎖のアミド化合物を硬化剤に用いるなどの方法が採られてきた。しかし、このような方法では硬化物の弾性率が低下したり、ガラス転移温度が低下するなど耐熱性が維持できないという欠点を有している。この欠点を解決するためにポリエーテルスルホンなどの耐熱性に優れた熱可塑性樹脂を混合する方法が近年試みられている。しかし、ポリエーテルスルホンなどの熱可塑性樹脂を混合する方法では、これらの熱可塑性樹脂が一般にエポキシ樹脂との相溶性に劣ることから、未硬化のエポキシ樹脂へ微粉末状に添加した場合は不均一な硬化物しか得られない。また、有機溶剤の使用または加熱により未硬化のエポキシ樹脂と熱可塑性樹脂を均一に溶解した場合でも脱溶媒後またはエポキシ樹脂の硬化反応後にエポキシ樹脂と熱硬化性樹脂の相分離が生じる。これらの不均一硬化物では、エポキシ樹脂の機械的特性や耐熱性が向上することはなく、一方でエポキシ樹脂の優れた耐溶剤性等の諸特性が低下することが懸念される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、かかる状況に鑑みなされたもので、強靱性、耐熱性および耐溶剤性に優れた熱硬化性樹脂組成物を提供せんとするものである。

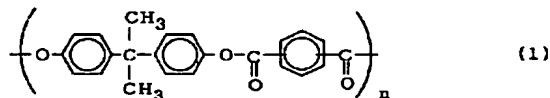
【0004】

【課題を解決するための手段】 即ち本発明は、特定の構

2

造を有する芳香族ポリエステルとエポキシ樹脂を必須成分とすることを特徴とすることを特徴とする。本発明に適用される芳香族ポリエステルとは、繰返し単位が、一般式(1)

【化2】



10 で示される分子構造を有するものであれば、分子量や、共重合体である場合はその割合等については特に限定しない。この化合物は一般には芳香族ジカルボン酸またはその誘導体と、ビスフェノールA等の二価フェノールまたはその誘導体とから得られ、具体的なものとしては例えば、Uポリマー（ユニチカ、住友化学U-100）が挙げられる。

【0005】 また、本発明に適用されるエポキシ樹脂とは、その分子中に平均して2個より多いエポキシ基を有する化合物であるかぎり分子構造、分子量等に制限はなく、飽和あるいは不飽和の脂肪族、環状脂肪族、芳香族あるいは複素環式化合物であってもよく、さらにハロゲン原子、水酸基、エーテル基等の官能基を含む化合物であってもよい。このようなエポキシ樹脂の例としてはビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ハイドロキノン、レゾルシン等の二価フェノール類またはテトラブロムビスフェノールA等のハロゲン化ビスフェノール類から誘導されるジグリシジルエーテル化合物、フェノール、o-クレゾール等のフェノール類とホルムアルデヒドの反応生成物であるノボラック樹脂から誘導されるノボラック系エポキシ樹脂、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン等から誘導される芳香族アミン系エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸、m-オキシ安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族カルボン酸から誘導されるジグリシジル化合物、ヒダントイン系エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、またはこれらのゴム、ウレタン変性化合物等が挙げられる。なお、本発明においてはこれらのエポキシ樹脂を複数個同時に使用することもできる。また、本発明におけるエポキシ樹脂は、イミダゾール類、第三アミン類、三フッ化ホウ素錯体等の一般にエポキシ樹脂の硬化触媒として使用される化合物と併用して用いることができる。

【0006】 本発明において、特定の分子構造を有する芳香族ポリエステルとエポキシ樹脂を必須成分とすることで、耐熱性および強靱性が優れる熱硬化性樹脂組成物が得られることについては、以下の理由が考えられる。すなわち、本発明に適用される芳香族ポリエステルとエポキシ樹脂は相溶性に優れており、エポキシ樹脂の反応

3

を伴わない状態で均一な混合物を得ることが可能である。また、エポキシ化合物は、エステル類と付加反応により共有結合を形成することが可能であることは、有機合成協誌、vol. 49, No. 3, 218 (1991) 等で公知である。以上より、芳香族ポリエステルとエポキシ樹脂は、反応を伴わない混合状態あるいは反応後の硬化状態において、互いの分子間またはマトリックス間で強固な相互作用を持つことができ、芳香族ポリエステル分子と硬化エポキシ樹脂の架橋網目は、極めて緻密な分散状態を形成することが考えられる。その結果、エポキシ樹脂の優れた耐熱性および耐溶剤性と芳香族ポリエステルの強靱性を高次元で両立することが可能になる。

【0007】本発明における芳香族ポリエステルとエポキシ樹脂の配合比は、芳香族ポリエステルまたはエポキシ樹脂の種類や、必要とする特性に応じて任意に調整することが可能である。特に優れた耐熱性、強靱性および耐溶剤性を得るためには、芳香族ポリエステルとエポキシ樹脂の配合比を、99対1から1対99（重量比）の間で用いることが好ましい。芳香族ポリエステルとエポキシ樹脂の配合比が99対1（重量比）以上では、耐溶剤性が良好な硬化物を得ることが困難になる。また、芳香族ポリエステルとエポキシ樹脂の配合比が1対99（重量比）以下では、強靱性が不十分である。なお、本発明による熱硬化性樹脂組成物の製造方法および硬化方法は特に限定されるものではなく、その形状や用途に応じて種々の製造方法および硬化方法を選択することができる。以下に、実施例によって本発明をより具体的に説明する。

【0008】

【実施例】

実施例1、比較例1、2

実施例1

4

エポキシ樹脂（住友化学製E S C N-195-6）100重量部、芳香族ポリエステル（住友化学製U-100）230重量部および硬化触媒（和光純薬工業（株）製2-エチル-4-メチルイミダゾール）1重量部を、N-メチル-2-ピロリドン1650重量部に添加して均一溶液を得た。次に、該溶液をガラス板上に流延し、120℃、常圧で10分間乾燥した。その後、ガラス板からフィルム状の樹脂混合物を離形し、金枠で固定した後、170℃で1時間加熱を行い、フィルム状の樹脂硬化物を得た。この樹脂硬化物について、室温で引張試験を行い、引張強さ、弾性率および伸び率を求めた。また、動的粘弾性試験を室温から300℃まで昇温速度5℃で同一試験片につき2回繰り返して行い、2回目の測定における損失正接の最大値を示す温度よりガラス転移温度を求めた。さらに、N-メチル-2-ピロリドン中の4時間浸漬前後の重量保持率から耐溶剤性を求めた。結果を表1に示す。

【0009】比較例1

実施例1における芳香族ポリエステル230重量部、およびN-メチル-2-ピロリドン1650重量部に代えて、ポリエーテルスルホン（住友化学製ビクトレックス4800G）230重量部、およびN-メチルピロリドン950重量部を用いて、実施例1と同様の手法により得られた樹脂硬化物を用いて引張試験を行った。また、実施例1と同様の手法により動的粘弾性試験を行ったが、1回目の昇温終了時には試験片が熱で変形しており、2回目の測定はできなかった。さらに、N-メチルピロリドン中における4時間浸漬前後の重量保持率から耐溶剤性を求めた。結果を表1に示す。

30 【0010】

【表1】

項 目		実施例1	比較例1	比較例2
樹脂重量配量割合	エポキシ樹脂	100	100	100
	芳香族ポリエステル	230	0	0
	ポリエーテルスルホン	0	230	0
	硬化触媒	1	1	1

5		6		
硬化物特性	引張り強さ (MPa)	90	45	測定不可
	弾性率 (MPa)	2000	2700	測定不可
	伸び率 (%)	9	2	測定不可
	Tg (粘弾性法、℃)	290	210*)	測定不可
	耐溶剤性 (重量保持率、%)	100	(溶解)	100

*) 昇温1回目の測定値

【0011】実施例1にみられるように、本発明の熱硬化性樹脂組成物を用いた樹脂硬化物は比較例1の樹脂硬化物と比較して引っ張り強さおよび伸びが大きいことから強靱性に優れていることがわかる。また、本発明の熱硬化性樹脂組成物を用いた樹脂硬化物は比較例1の樹脂硬化物と比較して繰り返しの昇温による変形が少なく、ガラス転移温度が高いことから耐熱性にも優れていることがわかる。さらに、耐溶剤性も良好であることがわかる。

比較例2

エポキシ樹脂 (住友化学製ESC-N-195-6) 100重量部および硬化触媒 (和光純薬工業 (株) 製2-エ

チル-4-メチルイミダゾール) 1重量部を、N, N-ジメチルホルムアミド570重量部に添加して得た均一溶液を銅箔上に流延し、実施例1と同様の手法で乾燥した。170℃で1時間加熱を行い、その後に銅箔を除去して樹脂硬化物を得た。この樹脂硬化物は極めて脆く、特性を測定するのに必要な試験片を得ることができなかった。

【0012】

【発明の効果】以上から明らかなように、本発明によればエポキシ樹脂の長所である優れた耐溶剤性は維持したまま高い耐熱性と優れた強靱性を有する熱硬化性樹脂が得られる。